

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-144871
(43)Date of publication of application : 20.05.2003

(51)Int.CI. B01D 71/02
C01B 39/26

(21)Application number : 2002-238392 (71)Applicant : TOSOH CORP
(22)Date of filing : 19.08.2002 (72)Inventor : ITABASHI KEIJI
OKAMOTO KENICHI
KITA HIDETOSHI

(30)Priority
Priority number : 2001254546 Priority date : 24.08.2001 Priority country : JP

(54) MORDENITE TYPE ZEOLITE FILM COMPOSITE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND THICKENING METHOD USING THE COMPOSITE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inorganic porous base-mordenite type zeolite film composite which is cost-effective without requiring such a higher energy cost as to be observed in a distillation process and solvent extraction/distillation process of the prior art in separating a gas or liquid mixture, has durability in the separation treatment and can thicken and separate an organic acid by selectively allowing the transmission of water from an aqueous solution mixture composed of the organic acid/water in particular, a method for manufacturing the same and a separating and thickening method using the same.

SOLUTION: The inorganic porous base-mordenite type zeolite film composite for separating and thickening a gas or liquid mixture is obtained by having a mordenite type zeolite crystal layer formed by applying a seed crystal to the surface of the inorganic porous base and synthesizing the same, the method for manufacturing the same, and the method for separating and thickening the gas or liquid mixture using the composite are also provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-144871

(P2003-144871A)

(43) 公開日 平成15年5月20日 (2003.5.20)

(51) Int.Cl.
B 01 D 71/02
C 01 B 39/26

識別記号
500

F I
B 01 D 71/02
C 01 B 39/26

テーマコード (参考)
4 D 0 0 6
5 0 0 4 G 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-238392 (P2002-238392)
(22) 出願日 平成14年8月19日 (2002.8.19)
(31) 優先権主張番号 特願2001-254546 (P2001-254546)
(32) 優先日 平成13年8月24日 (2001.8.24)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地
(72) 発明者 板橋 廉治
山口県新南陽市川崎1-2-7
(72) 発明者 岡本 健一
山口県宇部市南小羽山町2丁目11-9
(72) 発明者 喜多 英敏
山口県宇部市東小羽山町2丁目6-5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モルデナイト型ゼオライト膜複合体およびその製造方法並びにそれを用いた濃縮方法

(57) 【要約】

【課題】 気体又は液体混合物を分離する際に、従来技術である蒸溜法や溶媒抽出／蒸留法に見られるような高いエネルギーコストを要することなく経済的で、かつ分離処理においても耐久性があり、特に有機酸／水の混合水溶液から選択的に水を透過させて有機酸を濃縮・分離することができる無機系多孔質支持体—モルデナイト型ゼオライト膜複合体とその製造方法およびそれを用いた分離・濃縮方法を提供するものである。

【解決手段】 無機系多孔質支持体表面に種結晶を塗布して合成したモルデナイト型ゼオライト結晶層を有することを特徴とする気体又は液体混合物分離・濃縮用無機系多孔質支持体—モルデナイト型ゼオライト膜複合体、その製造方法およびそれを用いた気体又は液体混合物分離・濃縮方法を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無機系多孔質支持体表面にモルデナイト型ゼオライト結晶層を有することを特徴とする気体又は液体混合物分離・濃縮用無機系多孔質支持体-モルデナイト型ゼオライト膜複合体。

【請求項2】無機系多孔質支持体表面にモルデナイト型ゼオライトの種結晶を塗付した後、モルデナイト型ゼオライトを結晶化させることを特徴とする請求項1に記載の無機系多孔質支持体-モルデナイト型ゼオライト膜複合体の製造方法。

【請求項3】請求項2の無機系多孔質支持体-モルデナイト型ゼオライト膜複合体の製造方法において、種結晶を塗付した後、モルデナイト型ゼオライトを結晶化させる際にフッ素イオンを共存させて合成する無機系多孔質支持体-モルデナイト型ゼオライト膜複合体の製造方法。

【請求項4】開気孔を有しつつ請求項1に記載の無機系多孔質支持体-モルデナイト型ゼオライト膜複合体を密閉できるセルに設置し、該無機系多孔質支持体-モルデナイト型ゼオライト膜複合体の一方の側に被分離液体混合物を接触させ、それと同時に該無機系多孔質支持体-モルデナイト型ゼオライト膜複合体の逆側を減圧して被分離液体混合物より該無機系多孔質支持体-モルデナイト型ゼオライト膜複合体に透過性の物質を透過させて液体混合物中の有効成分の濃度を高めることを特徴とする濃縮方法。

【請求項5】液体混合物が酢酸水溶液であることを特徴とする請求項4に記載の濃縮方法。

【請求項6】液体混合物がアルコール水溶液であることを特徴とする請求項4に記載の濃縮方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、気体又は液体混合物の分離、濃縮に好適であり、従来の方法では分離が困難であった気体混合物又は液体混合物の分離あるいは濃縮に使用されるモルデナイト型ゼオライト膜及びその製造方法、さらにこのモルデナイト型ゼオライト膜を用いた有効成分の濃縮方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より気体混合物又は液体混合物の分離には、それぞれ分離対象とする物質の性質に応じて固体吸着剤、例えばゼオライトモレキュラーシーブ、カーボンモレキュラーシーブや、平膜状高分子膜や中空糸状高分子膜等の高分子膜が用いられてきた。また、それに代る方法としては蒸留が工業的に使用されてきた。しかしながら、これらの従来法では、吸着剤の再生や蒸留のために多くのエネルギーを必要としたり、高分子膜では耐熱性や耐薬品性に難点があるために適用範囲が限定されるという欠点があった。

【0003】液体混合物特に水との混合物を分離回収す

る方法は、現在蒸溜法、共沸蒸溜法、溶媒抽出/蒸溜法などの方法で行なわれている。しかしながらこの濃縮分離には多くのエネルギーを必要とする。エネルギー原単位を低減する工夫が種々行なわれているが、水とその性質が類似している化合物との分離においては、大幅にエネルギー原単位を低減させるには限界がある。

【0004】近年、膜分離における膜の性質向上により、蒸溜法に代る分離法として実用化された例もあるが、実用化に耐えるゼオライト膜の例は非常に少ない。

10 A型ゼオライトの親水性を利用してアルコール水溶液から水を選択的に透過させて、アルコールを回収する方法(特開平7-185275号公報)などが提案されている。しかしながら、A型ゼオライトは酸と接触するとその構造が破壊されるため、酸性の混合物、特に酢酸と水の分離には使用することが困難であるという課題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれらの課題を解決することを目的としてなされたものである。気体又は液体混合物を分離する際に、従来技術である蒸溜法や溶媒抽出/蒸留法に見られるような高いエネルギーコストを要することなく経済的で、かつ分離処理においても耐久性があり、特に有機酸/水の混合水溶液から選択的に水を透過させて有機酸を濃縮・分離することができる無機系多孔質支持体-モルデナイト型ゼオライト膜複合体とその製造方法およびそれを用いた有機酸水溶液の濃縮方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を30 解決するために鋭意検討を重ねた結果、気体又は液体の混合物より特定の化合物を濃縮、精製などの分離処理を行うにあたり、無機系多孔質支持体表面層にモルデナイト型ゼオライトを膜状に結晶化してなるモルデナイト型ゼオライト膜を用いることで以下の知見を見出した。

- 1) 無機系の材料を用いた表面層にゼオライトを膜状に結晶化することで高強度とことができ、分離処理において耐久性に優れていること。
- 2) 支持体として多孔質材料を用いることでゼオライト膜という密部分を通過した分離対象物が疎な支持体を速やかに通過することができ、そのため分離処理の時間を短縮できると共に分離の際に必要な圧力も小さくて済みエネルギーコストが低減できて経済的であること。
- 3) ゼオライト膜としてモルデナイト型ゼオライト膜を用いることで分離処理において混合物が濃縮されてもその構造が破壊されない耐久性があり、特に酸と接触してもその構造が破壊されることがなく、例えば酢酸と水の分離にも好適であること。
- 4) ゼオライトの製造の際に、その製造原料の組成を変えることで親水性、耐酸性の性質を制御することができ、さらにモルデナイト型ゼオライト構造が有する細孔

径による分子篩効果もあるため、多種多様の気体混合物や液体混合物の分離が可能となること。

【0007】このように、本発明の無機系多孔質支持体—モルデナイト型ゼオライト膜複合体及びその製造方法を用いることでこれらの優れた点を見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の無機系多孔質支持体—モルデナイト型ゼオライト膜複合体は、無機系多孔質支持体表面層にモルデナイト型ゼオライトを膜状に結晶化してなるものである。

【0009】本発明に用いられる無機系多孔質支持体としては、表面層にモルデナイト型ゼオライトを膜状に結晶化できるような化学的安定性があり、多孔質であれば特に制限されるものではなく、例えばシリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素などのセラミックス焼結体、鉄、ブロンズ、ステンレス等の焼結金属や、ガラス、カーボン成型体などが用いられる。また、これらの無機系多孔質支持体の形状は気体混合物や液体混合物を有効に分離できるものであれば制限されるものではなく、平板状、管状のもの、または円筒状、円柱状や角柱状の孔が多数存在するハニカム状などいずれの形状のものでもよい。

【0010】モルデナイト型ゼオライトを結晶化させるこれらの無機系多孔質支持体表面層の細孔径は制御されていることが好ましく、0.02~10μm、さらに好ましくは0.1~5μmの範囲である。なお、無機系多孔質支持体表面層とは、モルデナイト型ゼオライトを結晶化する無機系多孔質支持体表面部分を意味する。また、ゼオライトを結晶化させる無機系多孔質支持体表面層以外の部分の細孔径は特に制御される必要はないが、その部分の気孔率は気体や液体を分離する際の強度及び透過流量を左右するため、20~60%程度の気孔率を有するものが好ましく使用される。

【0011】モルデナイト型ゼオライトとは、天然に産出するモルデナイト(Mordenite)と同等の結晶構造を有するゼオライトを指す。その特徴は6.5×7.0オングストロームの径を有する12員環から成る一次元細孔を有し、人工的に合成されたモルデナイト型ゼオライトの骨格の $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は1.0~2.0まで変化することが知られている(ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES, Fifth Revised Edition, Elsevier, P. 190-191, 2001)。その構造はX線回折データにより特徴づけられる。

【0012】無機系多孔質支持体表面層にモルデナイト型ゼオライト膜を結晶化させる方法は、特に限定されるものではない。モルデナイト型ゼオライトを合成する方法は種々提案されているので、これらの方法、条件を基に無機系多孔質支持体表面層にモルデナイト型ゼオライト膜を結晶化させることができる。

【0013】例えば、特公昭63-51969号公報、特公昭63-46007号公報に開示された通常のアルミノシリケートゲルを用いる方法、また有機テンプレート剤を用いる方法としては、ベンジルトリメチルアンモニウムイオンを用いる方法(特公昭62-43927号公報)、フッ素イオンを添加して合成する方法(特開平8-91827)および下記するように、透明アルミノシリケート水溶液を用いる方法などが知られている。

【0014】モルデナイト型ゼオライト骨格の $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は1.0~2.0の範囲で任意の組成のものを結晶化することができる。 $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きくなると耐酸性が向上するので、酸性ガスや酸性水溶液の分離においてより好ましい結果が得られる。 $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を大きくするためには、モルデナイト型ゼオライトを結晶化させるための反応混合物の $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を大きくするか、または $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を変えずに OH/SiO_4 比を小さくすることにより可能である。

【0015】また、特開平8-91827号公報に開示されているように、フッ素イオンを共存させることにより、より構造の安定なモルデナイト型ゼオライトを結晶化することが可能である。即ち、この方法により結晶化されたモルデナイト結晶は優れた熱安定性を有することが知られている。本発明においては実施例に示すように、この方法により結晶化されたモルデナイト結晶膜は酸性水溶液中においても従来のモルデナイト膜よりも安定であることが初めて見出され、酢酸水溶液の濃縮において良好な結果が得られた。

【0016】モルデナイト型ゼオライト膜を結晶化させるための反応混合物の例としては、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び水からなり、かつ酸化物のモル比で表して $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0 \sim 3.0$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_4 = 0.03 \sim 0.18$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_4 = 1.0 \sim 1.00$ の範囲に調製することである。この範囲内にあれば、反応混合物はゲルを含む水性スラリーであり、モルデナイト型以外のゼオライトが同時に生成することを抑制したり、モルデナイト型ゼオライト膜の結晶性が低下することを避けることができる。

【0017】また、S. UedaらによるAmerican Mineralogist, Vol. 65, p. 1012-1019, 1980に開示されている方法を用いれば、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_4$ の値が大きいために反応混合物はゲルを含まない透明アルミノシリケート水溶液となり、無機系多孔質支持体表面により均一なモルデナイト膜を結晶化させることができる。

【0018】本発明のモルデナイト型ゼオライト膜を製造する際に使用されるシリカ源としては、無定形シリカ、コロイダルシリカ、珪酸ナトリウム、シリカゲル、無定形アルミノシリケートゲル等のいずれでも用いることができる。

【0019】アルミナ源としては、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、酸化アルミニウム、無定形アルミノシリケートゲル等のいずれでも用いることができるが、これらの内でも、アルミン酸ナトリウム、無定形アルミノシリケートゲルは溶解性の面や、反応速度が高く結晶化しやすいなど反応性が高く好ましく用いられる。

【0020】アルカリ源としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用いることが好ましい。また、珪酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムなどのアルカリ成分を含むシリカ源、アルミナ源を用いた場合は、その中に含まれるアルカリ成分は原料の一部として計算される。

【0021】本発明では、膜厚を制御し、かつ緻密で分離性能良好なゼオライト膜を結晶化させる方法として、モルデナイト型ゼオライトの種結晶を無機系多孔質支持体表面に塗付した後、モルデナイト型ゼオライトを結晶化させる方法が用いられる。種結晶を塗布する方法は特に限定されるものではなく、これらを無機系多孔質支持体表面に摺込む方法、適度な濃度の種結晶スラリーを塗布する方法などが採用できる。種結晶の粒子径は小さいほうが好ましく、必要に応じて粉碎して用いてもよい。さらに、これらの種結晶を無機系多孔質支持体表面に塗布、乾燥した後膜の合成を行うことが好ましい。種結晶を塗布しないで結晶化した場合でも、無機系多孔質支持体表面にモルデナイト型ゼオライト膜を結晶化させることは可能であるが、緻密構造を有する膜は得られない。

【0022】モルデナイト型ゼオライト膜を結晶化させる方法は、組成を調整して均一化した水性反応混合物を、無機系多孔質支持体を内部に固定したオートクレープなどの耐熱耐圧容器に入れ密閉して加熱する。無機系多孔質支持体を固定するにあたっては、支持体の形状にもよるが縦置き、横置きなどあらゆる態様を採用することができる。この際、静置法で結晶化してもよいし、または結晶化速度を速めて膜厚、膜構造の均一化を図るために反応混合物を攪拌するなどして流動化させ、無機系多孔質支持体の全表面に常に均一な反応混合物を接触させる方法を採用してもよい。

【0023】本発明のモルデナイト型ゼオライト膜の厚さとしては0.1~100μm、さらに0.1~50μmの範囲が好ましく、管状無機系多孔質支持体を用いる場合、外表面にゼオライト膜をつけてもよいし、内表面につけてもよく、さらに適用する系によっては両面につけてもよい。また、無機系多孔質支持体の表面に積層させてもよいし、多孔質支持体の表面層の細孔内を埋めるように結晶化させてもよい。この場合に、結晶化した膜層の内部に亀裂や連続した微細孔がないことが重要であり、いわゆる緻密膜を形成させることが分離特性を向上させることになる。

【0024】結晶化速度が比較的速く、効率よく結晶化させるために100℃以上の結晶化温度が好ましく、さ

らに高温高圧型反応容器を必要とすることもなく工業的生産規模においても経済的とするために100~200℃の範囲が好ましい。また、結晶化処理の時間としては数時間から10日間程度で十分である。

【0025】本発明のモルデナイト型ゼオライト膜の分離機能のひとつは、分子篩としての分離であり、モルデナイト型ゼオライトの有効細孔径7オングストローム以上の気体又は液体分子と、それ以下の気体又は液体分子との分離に好適に使用される。

【0026】また、もうひとつの機能は親水性の差を利用した分離である。一般的にゼオライト骨格中の $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が3.0よりも小さい場合は親水的性質が現われる。モルデナイト型ゼオライト膜の結晶化条件を制御すれば、結晶中の $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を1.0~2.0の範囲に制御することは容易に可能である。この様な親水性膜を用いれば、水性混合溶液から水分子を選択的に膜透過させることにより有効成分を分離濃縮することができる。すなわち、アルコール類/水、ケトン類/水、ジオキサン/水、ジメチルホルムアミド/水等の有機溶媒と水の混合水溶液から水を選択的に分離して有効成分を濃縮することができる。

【0027】さらに、モルデナイト型ゼオライト膜はA型ゼオライトなどと異なり耐酸性を有するので、酸性水溶液中の有効成分の濃縮、例えば酢酸水溶液や食酢の濃縮、エステル化反応促進のための水分離などを効率的に行うことができる。

【0028】以上のようにモルデナイト型ゼオライト膜はいくつかの分離機能を有する。その中で、特にペーパーレーション法による液体混合物の分離、さらには有機酸と水との混合物から水を選択的に透過させ、濃縮された有機酸を分離、回収することに有効に使用することができる。

【0029】本発明のモルデナイト型ゼオライト膜を用いて有機酸を濃縮する方法としては、モルデナイト型ゼオライト膜を備えた無機系多孔質支持体を介し、一方の側に有機酸を含む混合物を接触させ、その逆側を減圧して有機酸を含む混合物よりモルデナイト型ゼオライト膜に透過性の物質を選択的に透過させ、その結果、有機酸を含む混合物中の有機酸の濃度を高めることで有機酸を分離、回収することができる。モルデナイト型ゼオライト膜を備えた無機系多孔質支持体の形状、大きさは特に限定されるものではなく、例えば、管状、フォローファイバー型、ハニカム型などあらゆる形状を採用できる。要はモルデナイト型ゼオライト膜の一方の側を減圧して、有機酸を含む混合物よりモルデナイト型ゼオライト膜に透過性の物質を透過させる機構を備えたものであればよく、その他については公知の方法を用いればよい。

【0030】また、有機酸と接触させる前に、モルデナイト型ゼオライト膜中のイオン交換可能な陽イオンをプロトン型に交換しておくことが好ましい。しかしながら

ら、合成したままのアルカリ金属陽イオンが残存しても、有機酸との接触によりプロトンとのイオン交換がおこり、アルカリ金属陽イオンは水と共に系外へ排出される。

【0031】本発明の方法により分離できる有機酸の例としては、蟻酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、酒石酸、安息香酸などのカルボン酸類、スルフォン酸、スルフィン酸、フェノール、エノール、ジケトン型化合物、チオフェノール、イミド、オキシム、芳香族スルフォンアミド、第一級及び第二級ニトロ化合物、バルビツル酸、尿酸などが挙げられる。

【0032】特に現在蒸留法以外に有効な分離手段のない酢酸水溶液から水を選択的に透過させ、酢酸を分離、回収するには本発明の方法は非常に有効で、経済的方法である。

【0033】

【実施例】以下実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、X線回折分析は以下に示した方法によって実施した。

～X線回折分析～

X線回折装置（マックサイエンス社製、型式：MX P-3）を用い、支持体については短冊状に切断して測定した。

【0034】実施例1

水に水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウムを溶解し、次いでコロイダルシリカを攪拌しながら添加して、次の組成 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.28$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.32$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 3.6$ の反応混合物を調製した。反応混合物は無色透明溶液であった。多孔質支持体として多孔質アルミナチューブを、また種結晶としてモルデナイト粉末（東ソー（株）製、HSZ620NAA、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.5.4$ ）を用い、種結晶粉末と蒸留水を混合して用意したスラリーを水で湿らせた支持体上に薄く塗布し、室温で30分、さらに100°Cで15分間乾燥した。この支持体を上記無色透明の反応混合物溶液の入ったオートクレーブに縦型に浸漬して密閉し、165°Cで8時間、自生圧力下で加熱した。図1に示すように、多孔質アルミナ表面にはモルデナイト膜が形成され、その膜厚は約20μmであった。モルデナイト膜部分のX線回折図を、種晶として用いた粉末状モルデナイトおよび多孔質アルミナ支持体のX線回折図と比較したものを図1に示す。また、走査型電子顕微鏡*

膜合成の 実施例	処理温度 (°C)	透過流束 (kg/m ² ·h)	分離係数	
			(-)	(-)
実施例4	1	75	0.2	>10000
実施例5	2	75	0.11	>10000
実施例6	3	75	0.6	3000

*写真により短冊状に切断した支持体上のモルデナイト膜結晶表面を観察した結果、モルデナイト結晶が蜜に成長していた。

【0035】実施例2

加熱結晶化時間を12時間とした以外は実施例1と同じ方法、条件でモルデナイト型ゼオライト膜を合成した。膜部分のX線回折図は図1に示したとおりであり、膜厚は約30μmであった。

【0036】実施例3

10 原料組成を $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.00$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 4.5$ とした以外は実施例1と同じ方法、条件でモルデナイト型ゼオライト膜を合成した。膜部分のX線回折図は図2に示すとおりであり、膜厚は約15μmであった。

【0037】実施例4～6

実施例1、2および3で得られたモルデナイト型ゼオライト膜を用いて、パーベーパレーション法により水/エタノール混合水溶液（10/90wt%）から水を選択的に透過させる分離を行なった。パーベーパレーション測定に使用した装置の概略図を図3に示す。

【0038】図3では、恒温槽13内の透過セル10にゼオライト膜を備えた無機系多孔質支持体11を設置し、この支持体の一方の側は真空ポンプ5により減圧できる機構となっている。そして、実際の測定では、アルコール水溶液6を透過セルへ10通液し、それと共に真空ポンプ5より減圧することでゼオライト膜11を境に透過気化した蒸気は液体窒素4で冷却したコールドトラップに透過液が得られる。一方、アルコールは、実質的にゼオライト膜11を通過せず、出口より排出され、濃縮回収液8として捕集される。

【0039】液組成の測定はガスクロマトグラフにより行ない、分離膜の透過性能は単位時間、単位面積当たりの透過量として透過流束と分離係数によって比較した。分離係数は以下の式により求めた。

【0040】

分離係数 = $(\text{PW}/\text{PA}) / (\text{FW}/\text{FA})$
尚、PW、PAはそれぞれ透過液中の水分濃度（重量%）とエタノール濃度（重量%）であり、FW、FAはそれぞれ被分離水溶液中の水分濃度（重量%）とエタノール濃度（重量%）である。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

て、実施例4、5、6で用いたものと同じパーベーパレーション法により、水/n-プロピルアルコール(n-PrOH)混合水溶液(10/90wt%)および水/i-プロピルアルコール(i-PrOH)混合水溶液*

被分離水溶液	処理温度 (°C)	透過流束 (kg/m ² ·h)	分離係数 (-)	【表2】	
				実施例7 水/n-PrOH	実施例8 水/i-PrOH
	75	0.095	>10000		
	75	0.13	>10000		

実施例9

実施例2で得られたモルデナイト型ゼオライト膜を用いて図4に示したパーベーパレーション装置により、水/酢酸混合水溶液の分離実験を行った。図4では、セル10にゼオライト膜11を備えた無機系多孔質支持体を設置し、この支持体の一方の側は真空ポンプ5により減圧できる機構となっている。そして、実際の測定では、符号18で示される酢酸水溶液(入口)をセル10へ通液し、それとともに真空ポンプ5より減圧することでゼオライト膜11を境に透過気化して透過液20が得られる。一方、酢酸は実質的にゼオライト膜11を通過せず、ゼオライト膜11の外側に滞留し、通液量の増加とともに酢酸水溶液(出口)19より排出される。この装置で水/酢酸混合水溶液(10/90Wt%)を被分離液として、処理温度75°Cでパーベーパレーション測定を行なった。透過流束は0.035kg/m²·h、分離係数は800であった。

【0043】実施例10

水に塩化アルミニウムを溶解した後、塩化アルミニウムの3倍モル量の水酸化ナトリウムを加えて中和し、さらにフッ化ナトリウムを加えて均一溶液とした後、この溶液に湿式法シリカ(日本シリカ工業社製Nipsil VN-3)を加えて次の組成の反応混合物を調製した。

【0044】 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.47$ 、 $\text{NaF}/\text{SiO}_2 = 1.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30$

多孔質支持体として多孔質アルミナチューブを、また種結晶としてモルデナイト粉末(東ソー(株)製、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10.4$)を用い、種結晶粉末と蒸留水を混合して用意したスラリーを水で湿らせた支持体上に薄く塗布し、室温で30分、さらに100°Cで15分間乾燥した。この支持体を上記の反応混合物の入ったオートクレーブに浸漬、固定して密閉し、165°Cで72時間、毎分25回転で攪拌しながら加熱した。多孔質アルミナ表面にはモルデナイト膜が形成され、そのX線回折図は図1に示した実施例1の場合と同等であった。膜厚は約25μmであった。

【0045】実施例11

実施例10で得られたモルデナイト型ゼオライト膜を用いて、実施例9と同じ装置、条件でパーベーパレーション法により水/酢酸混合水溶液(10/90Wt%)の分離を行った。75°Cにおける透過流束は0.23kg

* (10/90wt%)から水を選択的に透過させる分離を行なった。結果を表2に示す。

【0042】

【表2】

10. /m²·h、分離係数は1130であった。

【0046】比較例1

種結晶を塗布しない以外は実施例1と同じ方法、条件でモルデナイト型ゼオライト膜を合成した。膜部分のX線回折図および膜厚は実施例1とほぼ同等であった。この膜を用いて、実施例9と同じ装置、条件でパーベーパレーション法により水/酢酸混合水溶液(10/90Wt%)の分離を行った。75°Cにおける透過流束は1.5kg/m²·h、分離係数は1.3であった。

【0047】比較例2

20 種結晶を塗布しない以外は実施例10と同じ方法、条件でモルデナイト型ゼオライト膜を合成した。膜部分のX線回折図および膜厚は実施例10とほぼ同等であった。この膜を用いて、実施例9と同じ装置、条件でパーベーパレーション法により水/酢酸混合水溶液(10/90Wt%)の分離を行った。75°Cにおける透過流束は1.35kg/m²·h、分離係数は1.5であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、2のモルデナイト膜および種晶用モルデナイト粉末と結晶化前の多孔質アルミナ支持体のX線回折図を示す。図の横軸(X軸)はX線回折における2θ値(単位はdeg)を示し、縦軸(Y軸)はX線回折におけるピークの強度を示し、スケールは任意である。

【図2】実施例3のモルデナイト膜および種晶用モルデナイト粉末のX線回折図を示す。図の横軸(X軸)はX線回折における2θ値(単位はdeg)を示し、縦軸(Y軸)はX線回折におけるピークの強度を示し、スケールは任意である。

【図3】実施例4~8で用いたパーベーパレーション測定装置概略図である。

【図4】実施例9で用いたパーベーパレーション測定装置概略図である。

【符号の説明】

1: ピラニゲージ

2: コールドトラップ

3: ガラス製真空ライン

4: 液体窒素

5: 真空ポンプ

6: 供給液

50 7: ダイヤフラム型輸送ポンプ

11

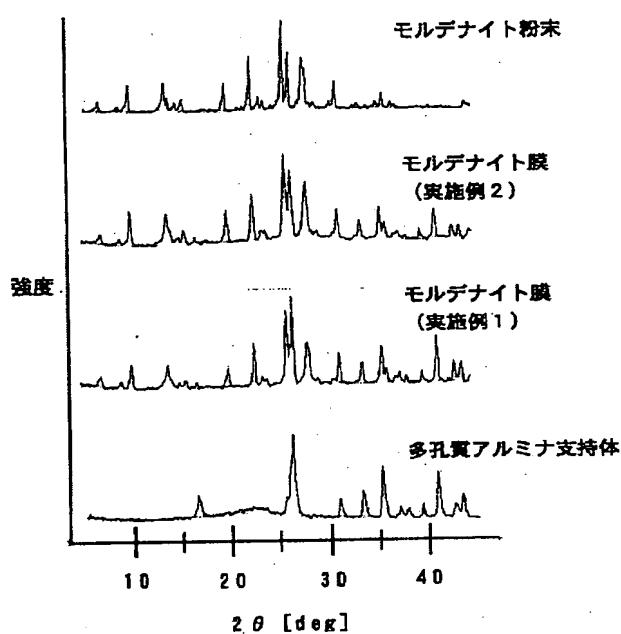
12

8 : 回収液
9 : 冷却器
10 : 透過セル
11 : ゼオライト膜
12 : 予熱ヒーター
13 : 恒温槽
14 : 熱電対

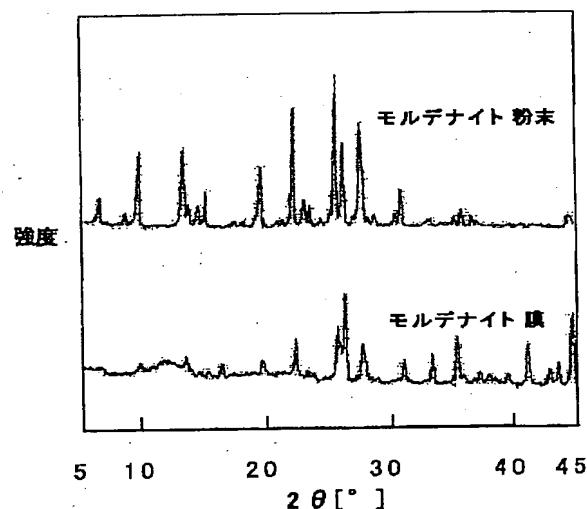
* 15 : コールドトラップ
16 : 透過液捕集用トラップ
17 : 真空度計
18 : 酢酸水溶液 (入口)
19 : 酢酸水溶液 (出口)
20 : 透過液

*

【図1】

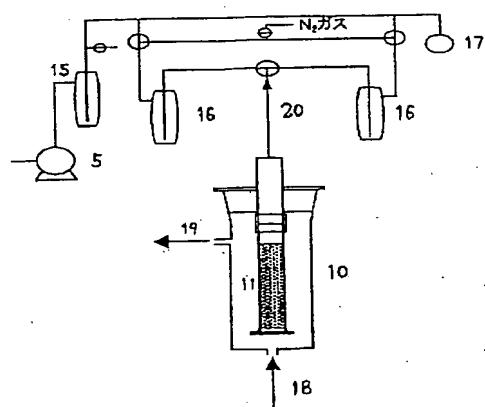


【図2】

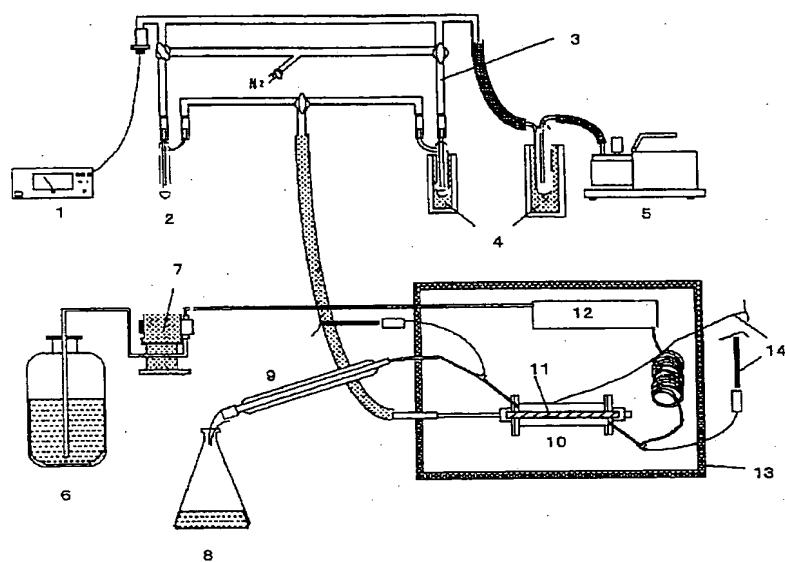


実施例3 モルデナイト粉末と膜のXRD

【図4】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D006 GA25 GA41 JA71 KE08P
 MA09 MB12 MC03X NA45
 PA02 PB12 PB25 PB32
 4G073 BA04 BA05 BA57 BA63 BA69
 BA75 BA76 BA80 BD05 BD07
 BD15 BD18 CB03 CZ07 DZ02
 FA04 FB11 FB19 FB21 FB24
 FB25 FB26 FB28 FB36 FC12
 FC30 UA06 UB40